

PCT/JP 03/11287

04.09.03

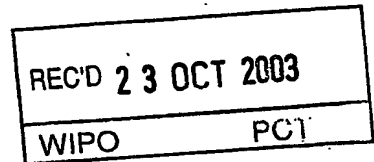
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/PTO 04 MAR 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 9月 5日



出 願 番 号
Application Number: 特願2002-260490
[ST. 10/C]: [JP 2002-260490]

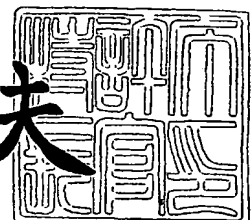
出 願 人
Applicant(s): ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b).

2003年10月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 024032

【提出日】 平成14年 9月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 43/235

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 4-4-1

 【氏名】 前嶋 尚

【特許出願人】

 【識別番号】 000002901

 【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100090491

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 026033

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

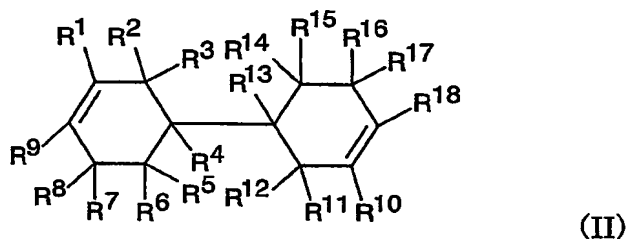
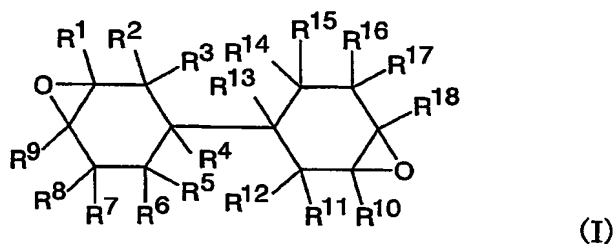
【書類名】 明細書

【発明の名称】 脂環式エポキシ化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (II) で表わされる脂環式オレフィン化合物を有機過カルボン酸によりエポキシ化することを特徴とする一般式 (I) で表わされる脂環式エポキシ化合物の製造方法。

【化 1】



(式中でR¹～R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

【請求項 2】 有機過カルボン酸が対応するアルデヒドの酸素による酸化により得られた実質的に水分を含まないものである請求項 1 に記載の脂環式エポキシ化合物の製造方法。

【請求項 3】 有機過カルボン酸中の水分が 0.8 重量% 以下である請求項 1 または 2 に記載の脂環式エポキシ化合物の製造方法。

【請求項 4】 有機過カルボン酸が過酢酸である請求項 1 に記載の脂環式エポキシ化合物の製造方法。

【請求項 5】 過酢酸が酢酸エチル溶液である請求項 4 に記載の脂環式エポキシ化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は脂環式エポキシ化合物の製造方法に関するものであり、ビスクロヘキシル-3, 3'-ジエン骨格を持つ不飽和基含有化合物を有機過カルボン酸と反応させることによるものである。

【0002】

【従来技術】

分子内に2個の脂環骨格を持つエポキシ化合物は、現在様々な種類のものが市販されている。例えばダイセル化学工業製の3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (CEL-2021)、1, 2, 8, 9-ジエポキシリモネン (CEL-3000)、 ϵ -カプロラクトンオリゴマーの両端に、それぞれ3, 4-エポキシシクロヘキシルメタノールと3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸がエステル結合したもの (CEL-2081) 等がある。これらエポキシ化合物は種々の硬化剤および硬化触媒と反応させることにより硬化物が得られる。このエポキシ樹脂硬化物は、脂環骨格を持つ化合物を用いた樹脂の特徴である耐熱性、透明性、良好な誘電特性を持たせることができ、これらエポキシ化合物を用いた用途としては、コーティング、接着剤、インキ、シーラントの成分または医薬品および医療用品を含む種々の最終用途に有用な他の化合物を製造するための中間体として有用である。

CEL-3000は、そのエポキシ基を構成する炭素原子上にメチル基を有するため、その立体障害により反応性が低い。また、CEL-2021, CEL-2081は、分子内にエステル基を持つため加水分解性を有し、高温高湿下での使用や強酸が発生する条件等に用いた場合、硬化物の物性低下が起こることがあった。

そこで、分子内にエステル基を持たない脂環骨格を持つエポキシ化合物が望まれている。

下記非特許文献1では、一般式 (I) で表わされるジシクロヘキシル-3, 3'-ジエポキシドの合成のためのエポキシ化剤として過酸化水素化物（但し、過酸化水素化物とはt-ブチルヒドロパーオキシドのことをいう）と触媒量の塩

化モリブデン (V) を用いている。この文献中では過酸化水素化物を 80℃ 以上の高温で用いており、過酸化水素化物が爆発的に分解する危険性を伴うことから安全性の面から問題があった。また、触媒として使用している塩化モリブデン (V) は高価なものである上、毒性も強く、経済的で環境へ配慮された製造方法が求められていた。

【0003】

【非特許文献1】

ロシア文献 (N e f t e k h i m i y a, 1972, 12, 353.)

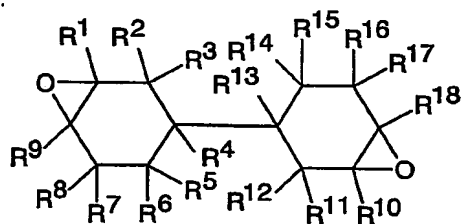
【0004】

【課題を解決するための手段】

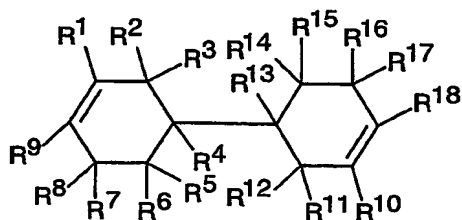
本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討した結果、有機過カルボン酸を用いることにより経済的で、収率よく高純度のエポキシ化合物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第1は、下記一般式 (II) で表わされる脂環式オレフィン化合物を有機過カルボン酸によりエポキシ化することを特徴とする一般式 (I) で表わされる脂環式エポキシ化合物の製造方法である。

【化2】



(I)



(II)

(式中で R¹~R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

本発明の第2は、有機過カルボン酸が対応するアルデヒドの酸素による酸化により得られた実質的に水分を含まないものである本発明の第1の脂環式エポキシ化合物の製造方法である。

本発明の第3は、有機過カルボン酸中の水分が0.8重量%以下である本発明の第1または2の脂環式エポキシ化合物の製造方法である。

本発明の第4は、有機過カルボン酸が過酢酸である本発明の第1の脂環式エポキシ化合物の製造方法である。

本発明の第5は、過酢酸が酢酸エチル溶液である本発明の第4の脂環式エポキシ化合物の製造方法である。

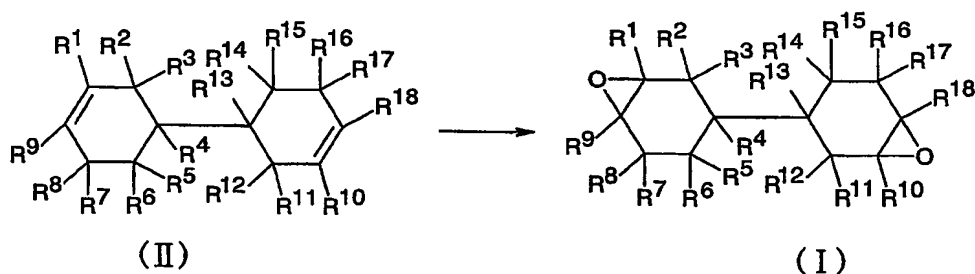
【0005】

【発明の実施の形態】

本発明に係る脂環骨格を持つ一般式(I)で表わされるエポキシ化合物は、ビスクロヘキシルー3,3'-ジエン骨格を持つ一般式(II)で表わされる不飽和化合物を有機過カルボン酸によって酸化させることにより製造される。

【0006】

【化3】



一般式(I)および一般式(II)において、R¹~R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。

上記ビスクロヘキシルー3,3'-ジエン骨格を持つ不飽和化合物は、水酸基を持つ化合物の脱水反応による合成が一般的である。製造方法は、新実験化学講座14「有機化合物の合成と反応(I)」P114~127、特開昭58-172387号公報、特開2000-169399号公報等に記載されており、シク

ロヘキサノール構造を持つ化合物より合成することができる。

【0007】

本発明によれば、脂環式エポキシ化合物は、ビスクロヘキシル-3, 3'-ジエン骨格を持つ不飽和化合物と有機過カルボン酸とを反応させることによって製造することができる。

本発明の製造方法においては、エポキシ化剤としては有機過カルボン酸（有機過カルボン酸とは過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、過イソ酪酸、トリフルオロ過酢酸等のことをいう）を用いることができる。有機過カルボンの中でも特に過酢酸は、本発明における脂環式エポキシ化合物の製造の際に必要な反応性を有すると同時に安定度が高いことから好ましいエポキシ化剤である。

中でも、実質的に水分を含まない、具体的には、水分含有量0.8重量%以下、好ましくは0.6重量%以下の有機過カルボン酸を使用することが高いエポキシ化率を有する化合物が得られるという点で好ましい。本発明でいう実質的に水分を含まない有機過カルボン酸は、アルデヒド類、例えば、アセトアルデヒドの空気酸化により製造されるものであり、例えば、過酢酸についてはドイツ公開特許公報1418465号や特開昭54-3006に記載された方法により製造される。この方法によれば、過酸化水素から有機過カルボン酸を合成し、溶媒により抽出して有機過カルボン酸を製造する場合に比べて、連続して大量に高濃度の有機過カルボン酸を合成できるために、実質的に安価に得ることができる。

【0008】

エポキシ化剤の量には厳密な制限がなく、それぞれの場合における最適量は使用する個々のエポキシ化剤や脂環式オレフィン化合物の反応性、目的とするエポキシ化の割合等の可変要因によって決まる。

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行う。溶媒としては、原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使うことができ、過酢酸の場合であればエステル類、芳香族化合物、エーテル類などを用いることができる。特に好ましい溶媒は、酢酸エチル、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼン等であり、とりわけ、酢酸エチルが好ましい。反応温度は用いるエポキシ化剤と不飽和基含有化合物の反応性に

よって定まる。

例えば、好ましいエポキシ化剤である過酢酸を使用する場合の反応温度は20～70℃が好ましい。20℃未満では反応が遅く、70℃を超える温度では過酢酸が発熱を伴って分解するので、好ましくない。

【0009】

不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比は不飽和結合をどれくらい残らせたいかなどの目的に応じて変化させることができる。エポキシ化率が高い化合物が目的の場合、エポキシ化剤は不飽和基1モルに対して望ましくは1.0～3.0モル、より望ましくは1.05～1.5モル加える。経済性及び副反応の問題から、3.0倍モルを超えることは通常不利である。本発明の製造方法によれば、高価なエポキシ化剤や触媒を使用する必要はない。

【0010】

反応で得られた粗液の特別な操作は必要なく、例えば粗液を1～5時間攪拌し、熟成させればよい。得られた粗液からのエポキシ化合物の単離は適当な方法、例えば貧溶媒で沈殿させる方法、エポキシ化物を熱水中に攪拌の下で投入し溶媒を蒸留除去する方法、直接脱溶媒法などで行うことができる。

【0011】

本発明の製造方法で製造される前記一般式(I)で表される脂環式エポキシ化合物は、単独重合、共重合又はさらに他の化合物と反応させることによって様々なコーティング、インキ、接着剤、シーラント、成形品又は、これらを用いた他の用途のための中間体を生成することができる。前記一般式(I)で表される脂環式エポキシ化合物を用いた最終用途の例としては、酸除去剤、家具コーティング、装飾コーティング、飲料缶及びその他の缶コーティング、接着剤、自動車下塗り、シーラー、仕上げ塗り、文字情報又は画像情報のインキ、電子部品用のシーラント、印刷版又は印刷回路版を開発するのに適したフォトレジスト、注型印刷ロール、不飽和ポリエステル及びスチレンを主体としガラス、炭素、グラファイト又は、他の繊維によって強化された成形配合物又はシート形成配合物によって作られた成形品、溶媒、難燃剤、医薬品および医療用品を含む種々の最終用途に有用な他の化合物を製造するための中間体などがある。

また、前記一般式 (I) で表される脂環式エポキシ化合物は、脂環骨格を持つ化合物を用いた樹脂の特徴である耐熱性、透明性、良好な誘電特性を持たせることができる。

【0012】

【実施例】

以下の実施例は、本発明を例示するためのものであり、その範囲を何ら限定するものではない。

【実施例 1】

前記一般式 (II) で表される脂環式オレフィン化合物であるビスクロヘキシル-3, 3'-ジエン 406 g、酢酸エチル 1217 g を反応器に仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を 37.5℃ になるようにコントロールしながら約 3 時間かけて 30 重量%過酢酸の酢酸エチル溶液（水分率 0.41 重量%）457 g を滴下した。過酢酸溶液滴下終了後、40℃ で 1 時間熟成し反応を終了した。さらに 30℃ で反応終了時の粗液を水洗し、70℃ / 20 mmHg で低沸点化合物の除去を行い、エポキシ化合物 415 g を得た。このときの収率は 85% であった。

得られたエポキシ化合物のオキシラン酸素濃度は 14.7 重量%（理論値：16.5 重量%）であった。

また¹H NMR の測定では、 δ 4.5 ~ 5 ppm 付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、 δ 3.1 ppm 付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認され、前記一般式 (I) で表される脂環式エポキシ化合物であることが確認された。得られた脂環式エポキシ化合物の NMR チャートを図 1 に示す。

【0013】

【実施例 2】

前記一般式 (II) で表される脂環式オレフィン化合物であるビスクロヘキシル-3, 3'-ジエン 243 g、酢酸エチル 730 g を仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を 37.5℃ になるようにコントロールしながら約 3 時間かけて 30 重量%過酢酸の酢酸エチル溶液（水分率 0.41 重量%）274 g を滴下した。過酢酸溶液滴下終了後、40℃ で 1 時間熟成し反応を

終了した。さらに30℃で反応終了時の粗液を水洗し、70℃/20mmHgで低沸点化合物の除去を行い、エポキシ化合物270gを得た。このときの収率は93%であった。

得られたエポキシ化合物のオキシラン酸素濃度は15.3重量%であった。

また¹HNMRの測定では、 δ 4.5~5 ppm付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、 δ 3.1 ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認され、前記一般式 (I) で表される脂環式エポキシ化合物であることが確認された。

【0014】

[比較例1]

前記一般式 (II) で表される脂環式オレフィン化合物であるビスクロヘキシル-3, 3'-ジエン25g、酢酸エチル20gを仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を60℃になるようにコントロールしながら約1時間かけて30重量%過酸化水素水36gを滴下した。過酸化水素水滴下終了後、60℃で12時間熟成し反応を終了した。

反応粗液の¹HNMRの測定では、 δ 4.5~5 ppm付近の内部二重結合に由来するピークが消失せず、また δ 3.1 ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークを確認することが出来なかった。前記一般式 (I) で表される脂環式エポキシ化合物を合成出来なかった。

【0015】

[比較例2]

前記一般式 (II) で表される脂環式オレフィン化合物であるビスクロヘキシル-3, 3'-ジエン25g、ベンゼン135g、触媒として五塩化モリブデン0.07gを仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を80℃になるようにコントロールしながら約1時間かけて30重量% *t*-ブチルハイドロパーオキシドのベンゼン溶液120gを滴下した。*t*-ブチルハイドロパーオキシドのベンゼン溶液の滴下終了後、80℃で3時間熟成し反応を終了した。さらに30℃で反応終了時の粗液を水洗し、70℃/20mmHgで低沸点化合物の除去を行い、エポキシ化合物25.3gを得た。このときの収率は84.6%

であった。

得られたエポキシ化合物のオキシラン酸素濃度は12.6重量%であった。

また¹HNMRの測定では、 δ 4.5～5 ppm付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、 δ 3.1 ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークも確認され、前記一般式 (I) で表される脂環式エポキシ化合物であることが確認されたが、実施例 1 および 2 と比べると得られた脂環式エポキシ化合物の収率が低く、かつ、オキシラン酸素濃度も低いことが確認された。

【0016】

【発明の効果】

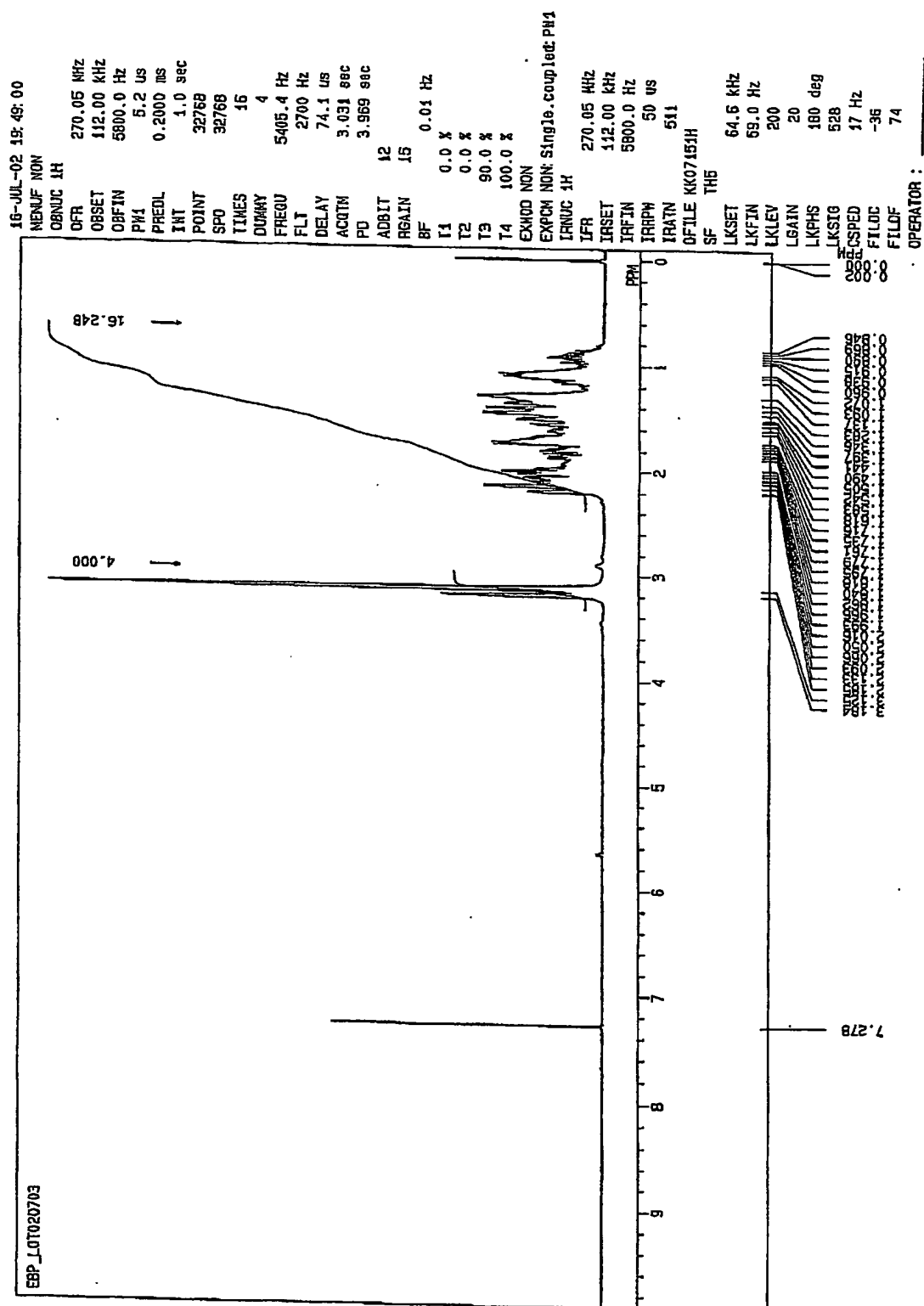
本発明によれば、前記一般式 (II) で表わされる脂環式オレフィン化合物から、安価に収率よく、一般式 (I) で表わされる高純度脂環式エポキシ化合物を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は実施例 1 において得られた脂環式エポキシ化合物のNMRチャートである。

【図 1】



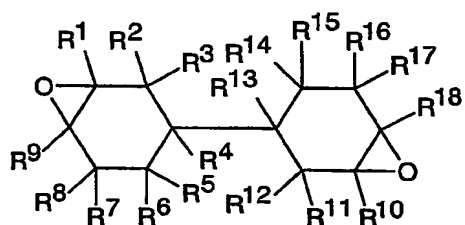
【書類名】 要約書

【要約】

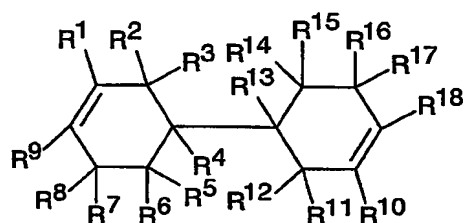
【課題】 不飽和基含有化合物のエポキシ化を、効率よく、経済的に行う方法を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (II) で表わされる脂環式オレフィン化合物を有機過カルボン酸によりエポキシ化することを特徴とする一般式 (I) で表わされる脂環式エポキシ化合物の製造方法。

【化1】



(I)



(II)

(式中でR¹~R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 6 0 4 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 9 0 1]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
新規登録

住 所
氏 名

大阪府堺市鉄砲町 1 番地
ダイセル化学工業株式会社